



特 許 願 (1)

昭和 49 年 8 月 31 日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称
被覆材の製造法
2. 発明者
名古屋市中区大幸町10-600 中本英夫
(ほか1名)

3. 特許出願人
〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
電話 (272) 4321 (大代表)
(603) 三菱レイヨン株式会社
取締役社長 金 澤 脩 三

4. 代理人
〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
三菱レイヨン株式会社内
(6949) 弁理士 吉 沢 敏 夫

5. 添付書類の目録
(1) 明細書 1通
(2) 願書副本 1通
(3) 委任状 1通

49-100444

明 細 書

1. 発明の名称

被覆材の製造法

2. 特許請求の範囲

第1級アミノ基を分子中に2個有するアミノ化合物1モルに対しジカルボン酸無水物を1.5モル以上なる割合で付加せしめて得られた末端カルボキシル基含有低分子ポリアミドのカルボキシル基1モルに対しジエポキシ化合物を1モルなる割合で付加反応せしめ、次いで(メタ)アクリル酸を付加反応せしめることにより得られるアクリル変性エポキシアミド樹脂よりなる被覆材の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、活性エネルギー線、とくに電子線または紫外線を空気雰囲気下で照射した場合においても容易に重合硬化した塗膜を形成しうる被覆材の製造法に関する。

活性エネルギー線の照射により硬化する樹脂

(1)

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-28198

③公開日 昭51.(1976)3.9

②特願昭 49-100444

②出願日 昭49.(1974)8.31

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号
7454 45
6714 45 7442 45
6714 45 6737 48
7133 45 6660 48

⑤2日本分類

26(4)K0
26(4)K211.1
26(4)E02
26(4)C162.1
26(4)C5
24(4)B815.1
24(4)D62

⑤1 Int. Cl²

C08G 5P/16
C08G 6P/48H
C08F 20/20
C08F 2PP/00
COPD 3/80

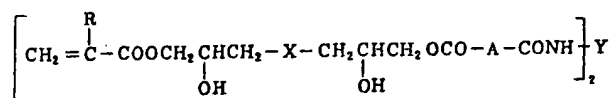
の硬化機構の基本原理としては、ビニル基の架橋重合により樹脂の乾燥硬化が進行するといことが最も一般的なものと考えられる。これにより硬化する樹脂組成物としては、重合性不飽和基を有するプレポリマー、モノマー又はオリゴマー類を適宜組み合わせた、いわゆるラジカル重合性化合物を主体とする通常の溶媒を含まない無溶剤型樹脂組成物が一般に用いられている。これらの樹脂組成物を基材上に塗布し、活性エネルギー線を照射して硬化せしめる場合は、空气中に存在する酸素の重合禁止効果を受けるため、従来は酸素の重合禁止効果を受けない不活性ガス雰囲気中で塗膜に対し活性エネルギー線を照射する方法が一般に用いられていた。活性エネルギー線の照射雰囲気を不活性ガス雰囲気とする方法は、不活性ガスが比較的高価である為、製品のコストアップを招くという欠点があると共に上記樹脂を主とする塗膜は活性エネルギー線照射時における硬化反応が室温で急速に進行することから基材とくに樹脂の吸い込み現

(2)

象のない銅板、アルミ板等への付着性並びに後加工性が充分でないという欠点もある。

そこで、本発明者らは、活性エネルギー線を空气中で照射した場合においても容易に硬化し優れた塗膜性能を発揮する塗料を得るべく鋭意検討を重ねた結果本発明を完成するに至つたもので、その骨子とするところは次の通りである。

すなわち、分子中に2個の第1級アミノ基を有するアミノ化合物1モルに対しジカルボン酸無水物を1.5モル以上なる割合で付加せしめて得られた末端カルボキシル基含有低分子量アミドのカルボキシル基1モルに対し1モルなる割合のジエポキシ化合物を付加せしめ、末端をエポキシ基となし、次いでエポキシ基1モルに対し(メタ)アクリル酸を1モルなる割合で付加反応せしめることにより得られた一般式



(但し、Rは水素原子またはメチル基を、Xは

(3)

られるジアミノ化合物類を挙げることができる。これらジアミノ化合物類の活性水素当量は20~200なる範囲にある必要があり、活性水素当量が20より小さなジアミノ化合物を用いる際には、このジアミノ化合物とカルボン酸無水物との反応性が低下し、本発明の目的とする化合物の製造が難しくなるので好ましくなく、一方、活性水素当量が200を越えたジアミノ化合物を用いる際には得られた化合物より被覆材を作り、この被覆材より形成された塗膜の耐水性、耐水性などの塗膜性能が低下する傾向を示すようになるので好ましくない。

上記ジアミノ化合物とカルボン酸無水物との反応はジアミノ化合物1モルに対し、カルボン酸無水物を1.5モル以上、好ましくは2.1モル以下なる割合で加え60℃以上、好ましくは80~100℃なる範囲で行なうのがよい。ジアミノ化合物に対するカルボン酸無水物の添加量が1.5モル以下なる場合には本発明の目的とする化合物を効率よく作ることが難しく、一方

(5)

ジエポキシ化合物より $-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$ を除いた

残基、Aはカルボン酸無水物よりカルボン酸無水物基を除いた残基、Yはジアミノ化合物よりアミノ基を除いた残基を示す)

で表わされるアクリル変性エポキシアミド樹脂よりなる被覆用樹脂の製造法にある。

本発明を実施するに際して用いるジアミンとは式 $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{NH}_2$ で表わされる活性水素当量20~200なる範囲であるものが好ましく、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、ベンゾグアナミン或いはこれらの第1級アミノ基を1分子中に2個有する化合物とジカルボン酸又はその無水物、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、 α -メチレングルタル酸、マレイン酸及びこれらの無水物をアミノ化合物過剰の状態で縮合反応せしめることによつて得

(4)

この量が2.1モル以上になると、続いて行なう反応工程において副反応が起り易く、目的とする樹脂の収率が低下するようになるので好ましくない。

上述して得た化合物に対し続いて反応せしめるジエポキシ化合物の具体例としてはビスフェノールA、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等のジオールとエピクロルヒドリンとの反応により誘導されるジグリシジルエーテル類、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸等のジカルボン酸とエピクロルヒドリンとから得られるジグリシジルエステル類を用いることが出来る。該エポキシ化合物は上記反応で得た末端カルボキシル基含有低分子量アミド樹脂のカルボキシル基1モルに対して1.5モル以上なる割合で用いて反応を行なうのが好ましく、この量が1.5モル以下では本発明の目的とする樹脂の収率が低下するので好ましくない。この反応工程は触媒を用いず

(6)

とも実施しうるが、反応を速やかに進行せしめるには第3級アミンを触媒として添加し、80℃以上120℃以下の温度で行なうのが望ましい。

本発明の方法を実施するには、上記方法によつて得たエポキシアミド樹脂を更にアクリル酸又はメタクリル酸と反応せしめればよい。該反応においては、該エポキシアミド樹脂のエポキシ基1モルに対してアクリル酸又はメタクリル酸を0.5モル以上付加せしめることが好ましく(メタ)アクリル酸の反応量が0.5モル以下では本発明の目的とする樹脂の収率が低下するので望ましくない。該付加反応は第3級アミン触媒の存在下で80℃～120℃なる温度で行なうのが好適である。

本発明の実施に際し上述した各反応は稀釈剤なしに反応を進行させることも可能ではあるが反応系の粘度が次第に増大し、反応系がゲル化する危険がある場合には、適切な稀釈剤存在下で反応を行なうのが好ましい。好適なる稀釈

(7)

を照射して硬化せしめる場合は前記塗料中に予め光増感剤として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ブチロイン、ベンゾフェノン、ミロラズケトン、アンスラキノン等を0.1～5重量部の範囲で添加し、波長2000～8000Å、好ましくは3000～4000Åの近紫外線を照射せしめればよい。

本発明のアクリル変性エポキシアミド樹脂は活性エネルギー線照射雰囲気下を不活性ガスとする必要がなく、空气中照射で完全に硬化するという特長があり、さらには主鎖にアミド結合、水酸基結合を多数有する為活性エネルギー線硬化塗料が良好な付着性並びに後加工性を有するという特長も見出されその工業的価値は極めて高い。

下記実施例中の部は重量部を意味する。

実施例1

三ツロフラスコ中に無水コハク酸100部、アクリル酸ブチル250部を入れ、80℃で活

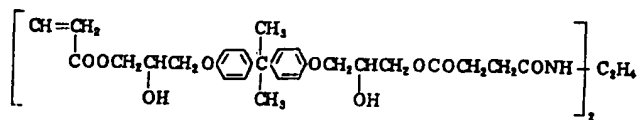
(9)

剤としては、活性エネルギー線の照射により、重合硬化しうる稀釈剤であるビニルモノマー類とくに重合活性、塗膜性能の観点からして分子中に(メタ)アクリロイル基を少なくとも1個以上有する化合物が望ましく、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等があげられる。

本発明によつて得た樹脂より塗料を作り、この塗料より形成させた塗膜に電子線を照射して硬化せしめるには、加速電圧0.1～2.0 MeVの電子線加速器から線量率0.1～60 Mrad/秒なる電子線を取り出し、吸収線量0.1～10 Mradになるように照射せしめればよく、また紫外線

(8)

性水素当量15のエチレンジアミン30部を1時間滴下した。次いでエポキシ価180～190のエポキシ樹脂(エポコート828:シエル化学製)390部、メタクリル酸ジメチルアミノエチル5部、ハイドロキノンモノメチルエーテル1部を加え、90℃で2時間反応した後、アクリル酸を72部加え、さらに90℃で8時間反応を行なうことによつて、下記樹脂構造で示されるアクリル変性エポキシアミド樹脂



を主体とする組成物を得た。

上記樹脂組成物100部と酸化チタン45部を混練して得られる塗料をボンダライト#3300処理亜鉛引鉄板に厚さ30μとなるように塗装し、加速電圧300KV、電流強度4.0mAの条件下で電子線を空气中で5Mradとなるように照射したところ塗膜は完全に硬化し、優れた付着性、

(10)

後加工性を示した。

実施例 2

三口フラスコ中に無水フタル酸 148 部、
メタクリル酸メチル 350 部、ハイドロキノ
ンモノメチルエーテル 2 部を入れ、80℃で活
性水素当量 67 のポリアミド樹脂（エポメート
LX-1；味の素株式会社製）134 部を 1 時間
にわたって滴下した。次いで、無水フタル酸の
ジグリシジルエステル（シヨウダイソ 508；昭
和電工製）390 部、メタクリル酸ジメチルア
ミノエチル 10 部を加え 90℃で 2 時間反応を
行なつた後、アクリル酸 72 部を添加し更に
90℃で 7 時間反応を続けた。

上記反応物 100 部にベンゾインエチルエー
テル 3 部を混合溶解せしめて得られる塗料をア
ルミ板上厚さ 20μ となるように塗装し、2KW
の紫外線ランプを用いて 10 cm の距離から紫外
線を空气中で 1 分間照射したところ、塗膜は完
全に硬化し、優れた付着性、後加工性を示した。

(11)

6. 前記以外の発明者

名古屋市千種区見付町 1 - 39
小林重一